

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06043510 A**

(43) Date of publication of application: **18.02.94**

(51) Int. Cl. **G02F 1/37**

(21) Application number: **04217476**

(22) Date of filing: **24.07.92**

(71) Applicant: **KONICA CORP**

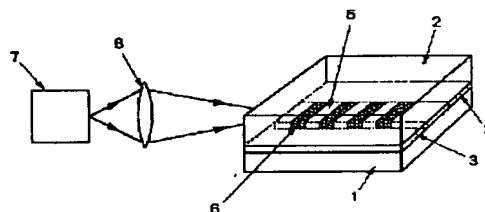
(72) Inventor:  
**KATO TAKAYUKI**  
**TAKAGI KIYOSHI**  
**NAGASAWA HIROKO**  
**NINOMIYA HIDETAKA**  
**TAKEUCHI YOSHIO**

(54) **OPTICAL WAVELENGTH CONVERSION  
ELEMENT AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To facilitate production, to obviate the damage by light and to obtain a high output by forming a nonlinear optical crystal of an org. monomeric substance.

CONSTITUTION: Linear substrates 1, 2 consist of glass or org. high polymer (plastic) and nonlinear optical crystal layers 5, 6 consist of an org. monomeric substance. A protective side plate 3 for protecting the waveguide consists of glass or org. high polymer (plastic). The org. nonlinear optical crystal layer 6 is provided by reversing the direction of the polarization from the org. nonlinear optical crystal layer 5. Further, a coherent light source 7 and a condenser lens system 8 are provided. Light is confined by the linear substrates 1, 2 and is guided in the org. nonlinear optical crystal layers 5, 6. The polarization directions of the org. low-molecular nonlinear optical crystal layers 5, 6 of this optical wavelength element are periodically inverted and the phases of the nonlinear polarization generating optical second harmonic waves are reversed in such a case and, therefore, the negation of the converted light rays with each other does not arise any more.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 6 - 4 3 5 1 0

(43)公開日 平成6年(1994)2月18日

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

G 0 2 F 1/37

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9

(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平 4 - 2 1 7 4 7 6

(22)出願日 平成4年(1992)7月24日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 加藤 孝行

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(72)発明者 高木 潔

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(72)発明者 長澤 裕子

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(74)代理人 弁理士 岩間 芳雄

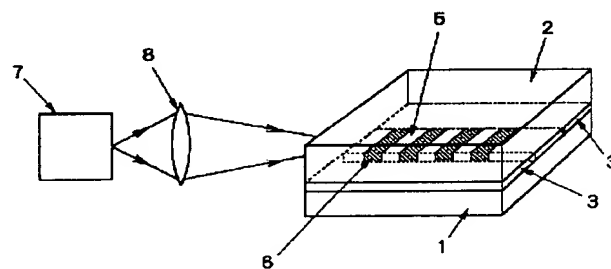
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光波長変換素子およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 光による損傷がなく、光閉じ込めの許容が広く、ドメインの周期調整の許容が広く、つまり作製許容度が広く、さらに高出力が得られる波長変換素子を提供すること。

【構成】 非線形光学結晶が周期構造をもつことによつて擬似的に位相を整合させ、入射された基本波を第2次高調波に変換して出射させる光波長変換素子において、非線形光学結晶が有機低分子であることを特徴とする光波長変換素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非線形光学結晶が周期構造をもつことによって擬似的に位相を整合させ、入射された基本波を第 2 次高調波に変換して出射させる光波長変換素子において、非線形光学結晶が有機低分子であることを特徴とする光波長変換素子。

【請求項 2】 光波長変換に有機低分子からなる非線形光学結晶の非線形光学係数の対角成分を使用することを特徴とする請求項 1 記載の光波長変換素子。

【請求項 3】 光波長変換に使用する有機低分子の単結晶の誘電主軸と波長変換素子に入射する光の主要な偏光方向とのなす角が 30 度以内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光波長変換素子。

【請求項 4】 有機低分子の結晶系が単斜晶系であることを特徴とする請求項 1～3 記載の光波長変換素子。

【請求項 5】 線形基板上に無機系材料からなる薄層を周期的に形成する工程と、該無機系材料の薄層を形成した基板上に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成する工程と、無機系材料を除去し、線形基板上に周期的に形成された有機低分子からなる非線形光学結晶を残留させる工程を含むことを特徴とする請求項 1～4 記載の光波長変換素子の製造方法。

【請求項 6】 無機系材料が塩であることを特徴とする請求項 5 記載の光波長変換素子の製造方法。

【請求項 7】 無機系材料が金属であることを特徴とする請求項 5 記載の光波長変換素子の製造方法。

【請求項 8】 基板上に凹部を周期的に形成する工程と、該凹部を形成した基板に線形材料からなる基板を対向して配置し、形成された間隙に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成する工程と、該基板を取り除き、周期的に形成された有機低分子からなる非線形光学結晶を有する線形材料からなる基板を得る工程を含むことを特徴とする請求項 1～4 記載の光波長変換素子の製造方法。

【請求項 9】 凹部を周期的に形成した基板上に、クロロシラン系剥離剤の薄膜を形成することを特徴とする請求項 8 記載の光波長変換素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation、以下 SHG と略す) に用いられる光波長変換素子及びその製造方法に関し、特に、光記録・画像処理などの光情報処理、印刷・製板機用の記録などに用いる小型の短波長光源を得るために用いられる光波長変換素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 波長変換素子として、例えば、SHG のために必要な位相整合をとる方法として QPM (Quasi Phase Matching) を利用したものが知られている。該 QPM を利用した波長変換素子は、位相整合条件をドメイ

ン反転周期長により設定できるために SHG の波長幅を大幅に広げることが可能であり、さらに、非線形光学材料の表面の一部 (数ミクロン) をドメイン反転するだけで高効率 SHG が実現できる光導波路型 SHG 素子を作製できるという特徴がある。

【0003】 これら QPM を利用した波長変換素子としては、例えば図 5 に示したものが提案されている。

【0004】 図 5 において、21 は  $\text{LiTaO}_3$  基板、22 は周期的に形成されたドメイン反転領域 (Domain-inverted region)、23 は光導波路 (Waveguide) を表す。光導波路 23 に入射した基本波  $P_{\omega}$  は波長変換され、光第 2 高調波  $P_{2\omega}$  が放射される。

【0005】 ドメイン反転領域 22 は、図 6 に示すように、 $\text{LiTaO}_3$  基板 21 上に薄いタンタル層 24 を形成し、常法により、ドメイン反転領域 22 を形成させる領域のタンタル層 24 を除去し、 $\text{LiTaO}_3$  基板 21 を露出させ、 $\text{LiTaO}_3$  基板 21 の露出部をプロトン交換し組成を変化させたのち、キュリー温度付近で熱処理することによって形成される。形成されたドメイン反転領域の周期長は  $3.6\mu\text{m}$  で、その深さは  $1.6\mu\text{m}$  である。次いで、プロトン交換とアニール処理により光導波路 23 を形成する。光導波路 23 は幅  $2\mu\text{m}$ 、深さ  $1.5\mu\text{m}$ 、長さ  $9\text{mm}$  である。

【0006】 上記波長変換素子は、基本波入力力が  $145\text{mW}$  であるとき、波長  $433\text{nm}$ 、出力  $15\text{mW}$  の SHG が得られとされている。〔水内公典、山本和久、谷内哲夫 “分極反転  $\text{LiTaO}_3$ -SHG 素子の高効率化” 平成 3 年秋季応用物理学会、11p-ZN-8 (1991)〕

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 光記録・画像処理などの光情報処理、印刷・製板機用の記録などに用いる小型の短波長光源を得る等 SHG を実用的に利用する場合には、数  $10\text{mW}$  の出力が得られる領域で安定に動作する波長変換素子が必要であるが、上記のような構成の波長変換素子では、

① ドメイン反転領域形成の周期をサブミクロンオーダーで制御しなければならない。

② 基本波パワーを保持するために横方向と縦方向の光閉じこめを行わなくてはならない。

③ 高出力の光を入射すると光ダメージにより素子が損傷する。

④ 低出力の光の入射では高出力が得られない。という欠点を有していた。

【0008】 本発明は、上記従来の波長変換素子の有する欠点を改善するものであって、①ドメイン反転領域形成の周期設定の許容範囲が広く、②光閉じ込めの条件の許容範囲が広く、③光による損傷がなく、④高出力が得られる波長変換素子を提供することを目的とする。

## 【0009】

【発明の構成】 本発明の上記解決すべき課題は、下記の

構成によって解決することができる。

(1) 非線形光学結晶が周期構造をもつことによって擬似的に位相を整合させ、入射された基本波を第2次高調波に変換して出射させる光波長変換素子において、非線形光学結晶が有機低分子であることを特徴とする光波長変換素子。

(2) 光波長変換に有機低分子からなる非線形光学結晶の非線形光学係数の対角成分を使用することを特徴とする上記(1)記載の光波長変換素子。

(3) 光波長変換に使用する有機低分子の単結晶の誘電主軸と波長変換素子に入射する光の主要な偏光方向とのなす角が30度以内であることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の光波長変換素子。

(4) 有機低分子の結晶系が単斜晶系であることを特徴とする上記(1)～(3)記載の光波長変換素子。

(5) 線形基板上に無機系材料からなる薄層を周期的に形成する工程と、該無機系材料の薄層を形成した基板の上に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成する工程と、無機系材料を除去し、線形基板上に周期的に形成された有機低分子からなる非線形光学結晶を残留させる工程を含むことを特徴とする上記(1)～(4)記載の光波長変換素子の製造方法。

(6) 無機系材料が塩であることを特徴とする上記

(5)記載の光波長変換素子の製造方法。

(7) 無機系材料が金属であることを特徴とする上記

(5)記載の光波長変換素子の製造方法。

(8) 基板上に凹部を周期的に形成する工程と、該凹部を形成した基板に線形材料からなる基板を対向して配置し、形成された間隙に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成する工程と、該基板を取り除き、周期的に形\*

$$\begin{bmatrix} P_x^{2\omega} \\ P_y^{2\omega} \\ P_z^{2\omega} \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (E_x^\omega)^2 \\ (E_y^\omega)^2 \\ (E_z^\omega)^2 \\ 2E_x^\omega E_y^\omega \\ 2E_x^\omega E_z^\omega \\ 2E_y^\omega E_z^\omega \end{bmatrix}$$

ここで $\epsilon_0$ は真空の誘電率である。(通常 $d_{ijk}$ はその対称性から $3 \times 6$ の行列 $d_{ij}$ に縮約して表現できるので、上式で縮約表現できる。)

ところで、分子レベルでの非線形性を最も生かした結晶は、分極方向と結晶の誘電主軸がそろった、つまり結晶内分子配列が結晶軸に平行であるものであるもので、この時、非線形光学係数は、

【0014】

【数2】

$$d_{ii} > d_{ij}$$

\*成された有機低分子からなる非線形光学結晶を有する線形材料からなる基板を得る工程を含むことを特徴とする上記(1)～(4)記載の光波長変換素子の製造方法。

(9) 凹部を周期的に形成した基板上に、クロロシラン系剥離剤の薄膜を形成することを特徴とする上記

(8)記載の光波長変換素子の製造方法。

【0010】本発明の擬位相整合方式のSHG素子においては、非線形光学材料として低分子の有機非線形光学材料を用いることが特徴である。低分子の有機材料を使うことで無機系材料を用いた場合にもたらされる光損傷が避けられ、高出力の基本波レーザー光を使用することが可能になり、変換光の高出力化に有利である。また、有機低分子材料は2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)で代表されるように高い非線形光学効果が期待でき、高出力な変換光が得られる。また、光閉じ込めの条件の許容範囲が広くなり、ドメイン反転領域形成の周期設定の許容範囲も広くなるので、波長変換素子の作製に当っては精度が要求されず、波長変換素子の作製が容易となり、波長変換素子を安価に製造することができる。

【0011】さらに、本発明の波長変換素子においては、波長変換に有機低分子の非線形光学定数の成分のうち対角成分を使用するのが望ましい。

【0012】2次非線形光学定数(SHG係数) $d_{ijk}$ は3階のテンソル量で2次非線形感受率 $\chi_{ijk}$ とは $d_{ijk} = \chi_{ijk}/2$ の関係で結び付けられ、非線形媒質中の非線形分極 $P_2\omega$ と基本波の光電場 $E_\omega$ とは次式で表せる。

【0013】

【数1】

の関係がある。(有機非線形光学材料：梅垣真祐：ぶんしん出版、1990)。

【0015】例えば、波長変換素子として有機低分子を用いたファイバ型チェレンコフ放射方式SHG素子の場合、

【0016】

【数3】

$$(n_a^{2\omega})^2 - (n_c^\omega)^2 < 0.093(\lambda/a)^2$$

の条件がある。

50 【0017】この条件式はファイバ型のチェレンコフ放

射方式の位相整合条件を満たし上で、さらに大きなSHG出力を得る為の条件式である。つまり、理論上この場合のSHG光の出力の状態式はちょうど円形開口の回折像と同じような状態を持つのであるがその1次のピーク内にあるための条件式である。なお、 $n_0^2\omega$ は非線形光学材料の第2次高調波に対する屈折率で $n_0\omega$ は非線形光学材料の基本波に対する屈折率である。 $\lambda$ は基本波の波長、 $a$ はコアの半径である。この場合、有機低分子の屈折率の波長分散特性によって、高い非線形光学係数である対角成分 $d_{11}$ を使用し上式を満たすことは難しく、非対角成分を使用することになる。

【0018】ところが、擬位相整合方式は位相を打ち消さないように擬似的に位相整合する方式であるので、対角成分 $d_{11}$ を利用することで、より高い非線形光学効果が期待できる。

【0019】また、高い非線形光学効果により、基本波パワーの光閉じ込めの条件をゆるめることが可能になる。そのために、波長変換素子作製上の容易性が向上する。以下、図7を用いてその作製上の容易性を説明する。

【0020】基本波の入射方向を403の方向から404の方向、さらに405の方向とすることが可能となる。基本波の入射方向を405の方向とした場合、実質上のドメイン反転周期長は、波長変換素子のドメイン反転周期長を $\Lambda$ とすると $\Lambda/\cos\theta$ となる。このことは、ドメイン反転周期長 $\Lambda$ を厳密に規定して波長変換素子が作製されていなくても、基本波の入射方向を角度を変更することにより位相整合がとりうることを意味しており、これは波長変換素子の作製許容度が広くなることを意味している。なお、図7において、401及び402は分極方向が反転した非線形光学結晶を表す。

【0021】以上述べたように、本発明の波長変換素子では光閉じ込めによる基本波パワーの保持のための条件がゆるめられるが、高出力の変換光を得るためには横方向の幅を制限して光閉じ込めを行うことが好ましい。光閉じ込めのためには、縦方向の非線形光学材料の厚みを $h$ とした場合、横方向の非線形光学材料の幅 $W$ は、 $W \leq 4.0 \times h$ の範囲が好ましく、 $W \leq 2.5 \times h$ の範囲とすることがさらに好ましい。

【0022】QPM波長変換素子は、有機低分子材料の誘電主軸のうち高い非線形光学特性を示す誘電主軸に主要な偏光方向のレーザ光を入れる必要がある。一方、主要な偏光方向のレーザ光はQPM波長変換素子の導波条件より制約を受ける。ところが、その誘電主軸は素子作製上での有機低分子の単結晶成長方向と深くかわり、誘電主軸と素子の要求する方向は異なっている場合が多い。本発明においては、高い非線形光学特性を示す誘電主軸と主要な偏光方向の入射光とのなす角が30度以内にあることが好ましく、該角度が30度以内であると高出力な変換光が得られることがわかった。

【0023】本発明において用いられる非線形光学材料としては、2-メチル-4-ニトロアニリン(MN A)、2-アセトアミド-4-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン(DAN)、2-アセトアミド-4-ニトロ-1-ピロリジノベンゼン(PAN)、2-( $\alpha$ -メチルベンジル)アミノ-5-ニトロピリジン(MBA-NP)、4'-ニトロベンジリデン-3-アセトアミノ-4-メトキシアニリン(MNBA)、3,9-ジニトロ-5a,6,11a,12-テトラヒドロ-(1,4)ベンズオキサジノ(3,2-b)(1,4)ベンズオキサジン(DNBB)、4-ニトロフェニルカルバミン酸イソプロピルエステル(PCNB)、3,5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール(DMNP)等が挙げられ、これらの有機非線形光学材料は良好な特性を有しているが、特に誘電主軸と入射光の関係より、有機低分子の結晶は単斜晶系が良いことがわかった。中でも2-メトキシ-5-ニトロフェノール(MNP)がもっとも高出力な変換光を出力することができ、特に好ましい。

【0024】非線形光学材料として有機低分子を用いた場合、結晶の結合や結晶を構成する分子間の結合力が弱いために、無機系の非線形光学材料では使用できた真空中での処理や熱による処理をすることができないので、本発明の波長変換素子は、従来の無機系の非線形光学材料を使用した波長変換素子と同様の方法では作製することはできない。

【0025】本発明の波長変換素子は、

(1)線形基板上に無機系材料からなる薄層を周期的に形成する工程と、該無機系材料の薄層を形成した基板上に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成する工程と、無機系材料を除去し、線形基板上に周期的に形成された有機低分子からなる非線形光学結晶を残留させる工程を含む製造方法。

(2)基板上に凹部を周期的に形成する工程と、該凹部を形成した基板に線形材料からなる基板を対向して配置し、形成された間隙に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成する工程と、該基板を取り除き、周期的に形成された有機低分子からなる非線形光学結晶を有する線形材料からなる基板を得る工程を含む製造方法。

によって容易に作製することができる。

【0026】以下に、上記(1)及び(2)の製造方法についてさらに具体的に説明する。

【0027】(1)の製造方法

先ず、線形基板上に無機系材料の薄膜を蒸着法などで形成し、次いで、一般に用いられているリソグラフィ工程(レジスト形成、露光、現像、エッチング、レジスト除去)を用いて、非線形光学結晶を形成させる位置の無機系材料の薄膜を除去し、得られた凹所に有機低分子の非線形光学結晶を形成する。さらに無機系材料の薄膜を除去し、所望のパターンで非線形光学結晶を形成させた

線形基板を得る。

【0028】また、無機系材料の薄膜を除去するとき、該除去により有機低分子からなる非線形光学結晶にダメージを与えてはならない。

【0029】薄膜を形成させる無機系材料としては、アルミニウムなどの弱酸、アルカリ水溶液に溶解しやすい金属が好ましく、塩化ナトリウムなど水溶液に溶解しやすい塩は非線形光学結晶にダメージを与えることなく溶解除去することができるので特に好ましい。

【0030】次いで、上記により作製された非線形光学結晶を形成させた2枚の線形基板を、互いの有機非線形結晶の凸パターンが入れ子になるように重ね合わせることで、有機低分子の非線形光学結晶が、2枚の線形基板の間に周期構造をもって配列された本発明の光波長変換素子を得ることができる。

#### 【0031】(2)の製造方法

使用する有機低分子の非線形光学材料が、上記無機系材料の薄膜の除去のための用いる溶媒に侵される場合には、この製造方法を採用することができる。

【0032】まず、一般に用いられているリソグラフィ工程（レジスト形成、露光、現像、エッチング、レジスト除去）を用いて、基板上の非線形光学結晶を形成させる位置に凹部を形成する。次いで、上記基板の凹部を形成した側に線形基板をある間隙を設けて配置し、形成された間隙に有機低分子からなる非線形光学結晶を形成し、該基板を除去し、所望のパターンで非線形光学結晶を形成させた線形基板を得る。なお、基板の凹部を形成した側にクロロシラン系剥離剤の薄膜を形成することにより、線形基板上に有機低分子からなる非線形光学結晶を歩留りよく形成することができる。

【0033】次いで、上記により作製された非線形光学結晶を形成させた2枚の線形基板を、互いの有機非線形結晶の凸パターンが入れ子になるように重ね合わせることで、有機低分子の非線形光学結晶が、2枚の線形基板の間に周期構造をもって配列された本発明の光波長変換素子を得ることができる。

【0034】上記において、非線形光学結晶の形成には、例えば、ブリッジマン法またはゾーンメルト法を用いることができる。

#### 【0035】

【実施例】図1は本発明の光波長変換素子を説明するための説明図、図2は本発明の光波長変換素子を光導波路に平行な面で切った断面を説明するための説明図である。

【0036】図1及び図2において、1及び2は線形基板でガラスもしくは有機高分子（プラスチック）からなる。線形基板を構成するガラスとしてコーニング7059を使用することができる。3は導波路を保護するための保護側板でガラスもしくは有機高分子（プラスチック）からなる。5は有機非線形光学結晶層である。6も有機非

線形光学結晶層であるが、図2に矢印で示すように分極の方向が有機非線形光学結晶層5に対して反転している。7はコヒーレント光源、8は集光レンズ系である。光は線形基板1及び2によって閉じ込められ、有機非線形結晶層5及び6中を導波する。

【0037】図1に示された光波長変換素子は、有機低分子非線形光学結晶層5、6の分極方向が図2に示されるように周期的に反転しており、光第2高調波を発生する非線形分極波の位相が逆向きになっているので、変換された光は互いに打ち消しあうことなく出力は増大する。すなわち、図2で、光導波路に入った基本波は、位相整合長Lの長さを持った非線形光学結晶層5で高調波に変換され、次に該非線形光学結晶層5とは分極の方向が反転している非線形光学結晶層6で位相が逆向きに変換されるので、それぞれの変換光は互いに強め合い高調波パワーが発生する。このようにして変換された高調波パワーはさらに次の非線形光学結晶層で発生した高調波パワーによって強められることになる。このようにしてパワーを増した高調波は出射部より放射される。

【0038】次に、本発明の波長変換素子の製造方法を説明する。

【0039】図3に本発明の光波長変換素子の製造方法の1例を示す。

【0040】図3(a)には、1 $\mu$ mの厚さの無機材料（塩化ナトリウム）層9を蒸着した線形基板1が示されている。

【0041】この線形基板1上の無機材料層9の上に、レジスト（ポリメチルメタアクリレート：PMMA）をスピンコートし、約1000Åのレジスト層を形成する。該レジスト層を、電子線露光装置を用い、幅0.8 $\mu$ mの露光部が周期1.6 $\mu$ mで並んだ露光部が得られるように露光し、現像する。次いで、冷水によるエッチングを行い未露光部の無機材料層9を除去し、さらに、残存するレジストも除去することにより図3(b)に示された幅0.8 $\mu$ mの無機材料層9が周期1.6 $\mu$ mで形成された線形基板が得られる。

【0042】次いで、図3(c)に示すように、無機材料層9によって形成された凹部に、矢印で示される分極方向を有する有機低分子非線形結晶5を形成する。

【0043】有機低分子非線形結晶5は、例えば図8に示された方法により形成することができる。

【0044】図8において、31はバイレックスガラス製の結晶方向制御キャピラリ容器、31aは結晶方向制御キャピラリ容器31に設けられた種結晶育成部、32は2-メトキシ-5-ニトロフェノール(MNP)のような有機低分子非線形光学材料、321はその有機低分子非線形光学材料の溶融体、322は有機低分子非線形光学材料の単結晶体、33は図3(b)に示された無機材料層9が周期的に形成された線形基板と結晶の厚さを制御するガラスまたはプラスチックから成る補助基板を

10

20

30

40

50

張り合わせた構成体、34は構成体33を種結晶育成部31aの中心軸に対して所定の傾斜角を成すように保持するセット部材である。なお、該傾斜角は、形成された有機低分子非線形光学材料の単結晶の誘電主軸が線形基板に30度以内になるように選ばれる。

【0045】結晶方向制御キャピラリ容器31に設けられた種結晶育成部31aとしては、例えば、長さ3.0mm、直径0.5mm程度のものが適当であり、結晶方向制御キャピラリ容器31の構成体33をセットする部分は長さ7.0mm、直径3.0mm程度のものが適当である。

【0046】始め、図9(a)に示すように結晶方向制御キャピラリ容器31の上部は解放されており、該解放部から有機低分子非線形光学材料32を投入し、構成体33及びセット部材34を、構成体33が所定の傾斜角となり、かつ、その先端が有機低分子非線形光学材料32に適当な深さまで沈むようにセットする。構成体33及びセット部材34の結晶方向制御キャピラリ容器31へのセットは、先ず、結晶方向制御キャピラリ容器31にセット部材34を嵌装し、次いでセット部材34の保持孔へ構成体33を挿入して行ってもよいし、また、予め構成体33をセット部材34に取り付け、これをセットしてもよい。

【0047】次いで、結晶方向制御キャピラリ容器31の開放上部に真空ポンプを接続し、結晶方向制御キャピラリ容器31の内部を好ましくは $10^{-4}$  Torrより高真空、例えば $5 \times 10^{-6}$  Torrの高真空にする。その後、窒素ガスを大気圧近傍まで導入し、結晶方向制御キャピラリ容器31の上部を溶封する。この状態で結晶方向制御キャピラリ容器31の全体を加熱し、有機低分子非線形光学材料32を溶融させて溶融体321とし、毛管現象で構成体33に形成されている間隙に溶融体321を吸い上げさせる。〔図8(b)〕

この封止した結晶方向制御キャピラリ容器31を例えばブリッジマン炉またはゾーンメルト炉に入れて、ブリッジマン法またはゾーンメルト法により、有機低分子非線形光学材料の単結晶322を形成させる。

【0048】ブリッジマン法は、例えば、有機低分子非線形光学材料32として融点104℃の2-メトキシ-5-ニトロフェノールを用いた場合、ブリッジマン炉として、106℃に保った高温炉及び90℃に保った低温炉を用い、1時間当たり2mmの速度で結晶方向制御キャピラリ容器31を高温炉から低温炉内に垂直に降下させことにより行うことができる。

【0049】結晶方向制御キャピラリ容器31を高温炉から低温炉内に垂直に降下させると、まず種結晶育成部31aに有機低分子非線形光学材料の単結晶322が形成され、次いで該単結晶は成長し、結晶方向制御キャピラリ容器31内の有機低分子非線形光学材料全体が単結晶となる。このとき、構成体34の間隙の有機低分子非線形光学材料も同一の結晶軸を有する単結晶となる。

〔図8(c)〕

次に、炉から取り出された結晶方向制御キャピラリ容器31から保持部材33を除き、単結晶を取り出し、取扱い上邪魔になる種結晶育成部31aの単結晶を切り落して、図8(d)に示した有機低分子非線形単結晶が形成された構成体33を得る。

【0050】構成体33から補助基板を剥すことによって、図3(c)に示す無機材料層9によって形成された凹部に有機低分子非線形結晶5が形成された線形基板1が得られる。

【0051】また、有機低分子非線形結晶5は蒸着等により形成することもできる。例えば、有機低分子非線形結晶5は蒸着により形成した場合、有機低分子非線形結晶5は図3(c')に示したように形成される。この場合、有機低分子非線形結晶5の厚さは無機材料層9の厚さより薄くなければならない。

【0052】該無機材料層9によって形成された凹部に有機低分子非線形結晶5が形成された線形基板1から無機材料(塩化ナトリウム)層9を約5℃冷水にて溶解除去することによって、図3(d)に示された線形基板1上に有機低分子非線形結晶5が周期的に形成された線形基板1が得られる。

【0053】上記方法とまったく同様な方法にて、図3(d)に示されたと同様の線形基板2上に有機低分子非線形結晶6が周期的に形成された線形基板2を作製し、この二つの線形基板1を超精密位置合わせ装置にて、互いの有機非線形結晶の凸パターンが入れ子になるように積層することによって、図3(e)に示される線状基板1及び2の間に分極方向が周期的に反転する有機低分子非線形結晶5、6が形成された素子が得られる。

【0054】以上のように得られた素子を用いて、図1に示すような本発明の光波長変換素子が作られる。

【0055】図4は本発明の光波長変換素子の製造方法の他の例を示すものである。

【0056】ガラス基板にレジスト(ポリメチルメタアクリレート:PMMA)を塗布し、レジスト層を形成する。該レジスト層を電子線露光装置を用いて露光し、現像する。次にバッファーふっ酸にて深さ1.5μmにエッチングし、レジストを除去し、図4(a)に示す周期的に凹部が形成されたガラス基板10を得る。

【0057】次いで、該ガラス基板10にクロロシランを塗布・乾燥することによって、図4(b)に示すようにガラス基板10上にクロロシラン離形剤層11を形成し、図4(c)に示すようにガラス基板10上に線形基板1を重ね、ガラス基板10と線形基板1との間に形成された間隙に、矢印で示される高い非線形光学特性を示す誘電主軸を有する有機低分子非線形結晶5を形成する。有機低分子非線形結晶5は、先に述べた図8に示すと同様の方法により形成することができる。有機低分子非線形結晶5を形成した後、ガラス基板10を剥すこと

によって、図4(d)に示された線形基板1上に有機低分子非線形結晶5が周期的に形成された線形基板1が得られる。

【0058】上記方法とまったく同様な方法にて、図4(d)に示されたと同様の線形基板2上に有機低分子非線形結晶6が周期的に形成された線形基板2を作製し、この二つの線形基板1及び2を超精密位置合わせ装置にて、互いの有機非線形結晶の凸パターンが入れ子になるように積層することによって、図4(e)に示される線状基板1及び2の間に分極方向が周期的に反転する有機

低分子非線形結晶5、6が形成された素子が得られる。

【0059】以上のように得られた素子を用いて、図1

に示すような本発明の光波長変換素子が作られる。

【0060】

【発明の効果】本発明の波長変換素子は、ドメイン反転領域形成の周期設定の許容範囲が広く、かつ、光閉じ込めの条件の許容範囲が広いことため製造が容易であり、また、光による損傷がなく、高出力を得ることができる。また、光第2高調波発生に非線形光学定数成分の対角成分を使用することによって、さらに光閉じ込めの許容が

10

20

の結晶系として単斜晶系を用いた時にさらに優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

図1は本発明の光波長変換素子を説明するための説明図、図2は本発明の光波長変換素子を光導波路に平行な面で切った断面を説明するための説明図である。

【図1】本発明の光波長変換素子を説明するための説明図である。

【図2】本発明の光波長変換素子を光導波路に平行な面で切った断面を説明するための説明図である。

【図3】本発明の光波長変換素子の製造方法を説明する説明図である。

【図4】本発明の光波長変換素子の他の製造方法を説明する説明図である。

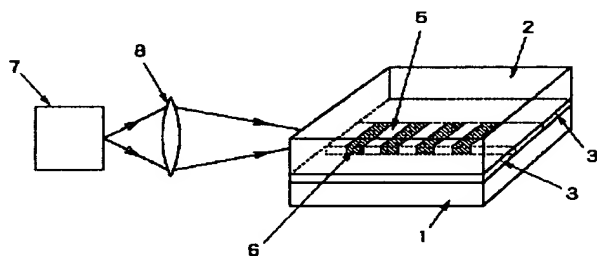
【図5】従来提案されたQPMを利用した波長変換素子の説明図である。

【図6】図5に示された波長変換素子の製造方法を示す説明図である。

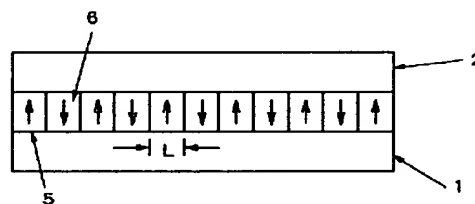
【図7】本発明の光波長変換素子において、ドメイン反転周期長が厳密に作製されていなくてもよいことを説明する説明図である。

【図8】有機低分子非線形結晶を形成する方法を説明する説明図である。

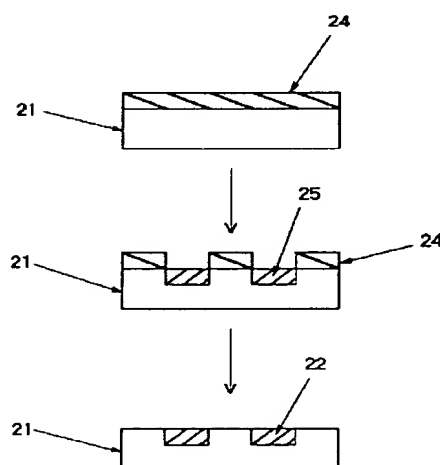
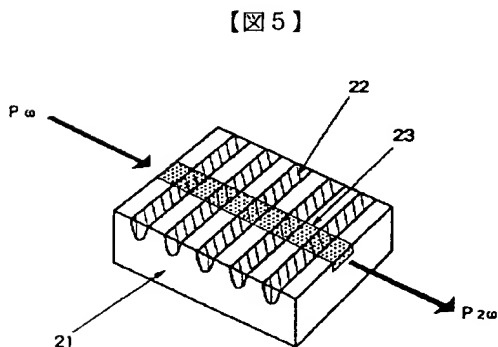
【図1】



【図2】

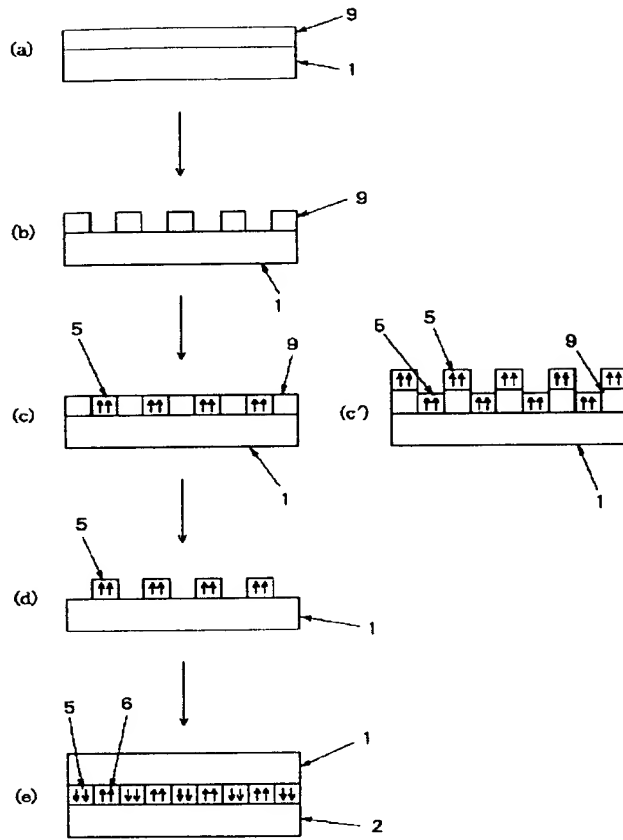


【図5】

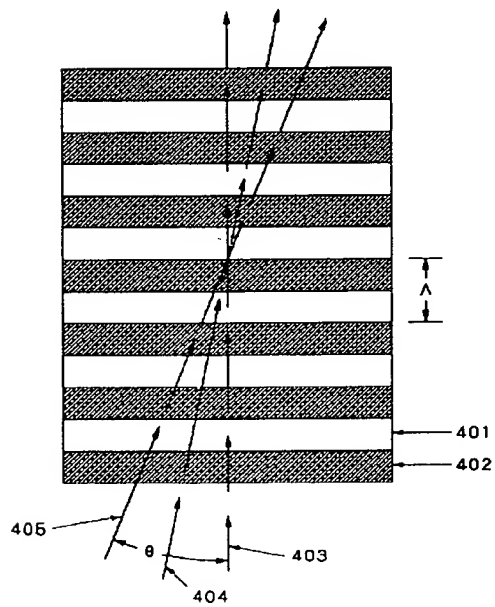




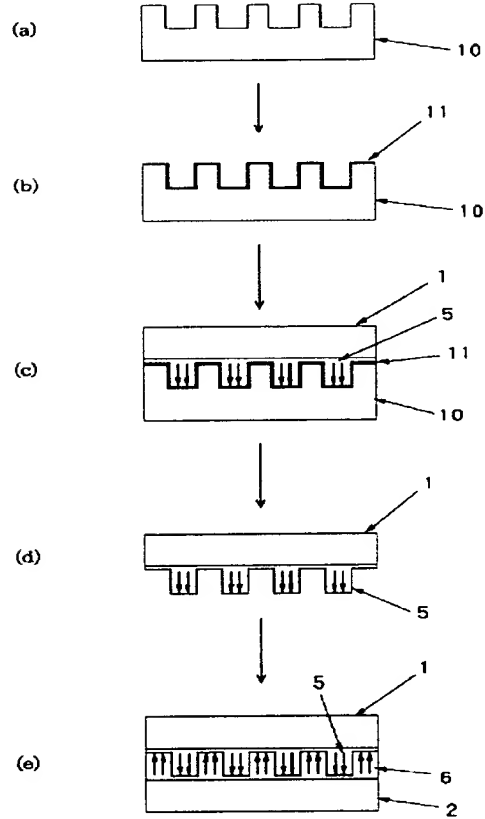
【図3】



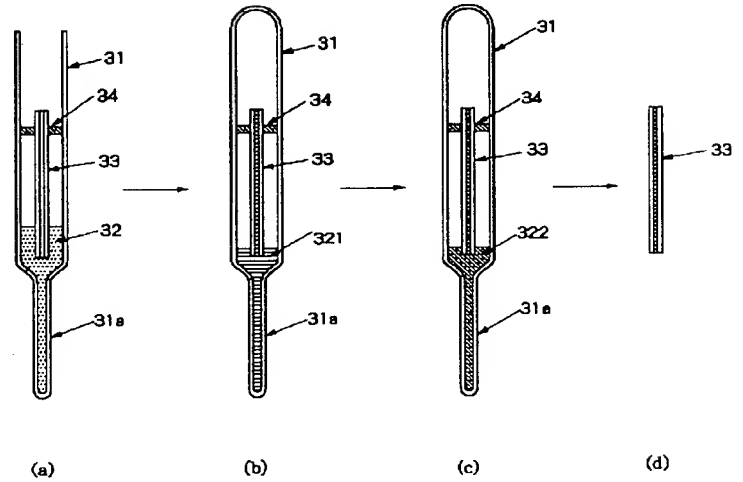
【図7】



【図4】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 二宮 英隆  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(72)発明者 竹内 良夫  
東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内